

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05001367
PUBLICATION DATE : 08-01-93

APPLICATION DATE : 24-06-91
APPLICATION NUMBER : 03152002

APPLICANT : MITSUBISHI ELECTRIC CORP;

INVENTOR : ITO HISATOSHI;

INT.CL. : C23C 10/28 C22C 9/06 C23C 2/08 C25D 5/50 C25D 7/00

TITLE : COPPER ALLOY MATERIAL FOR ELECTRIC AND ELECTRONIC EQUIPMENT

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a copper alloy for electric and electronic equipment excellent in formability, corrosion resistance, heat resistance and contact resistance by applying Ni plating on the surface of a copper alloy, thereafter diffusing Ni into the copper alloy by heat treatment or furthermore plating its surface with Au, Sn or the like.

CONSTITUTION: The surface of a contact and terminal material made of various copper alloys is plated with Ni at 0.01 to 0.5 μ m thickness. After that, it is subjected to heat treatment in an atmosphere of a reducing gas mixed with a nitrogen gas and a hydrogen gas, e.g., at 450°C for 1hr to diffuse the Ni plated layer into the copper alloy and to alloy the Ni. By the alloying of the Ni-plated layer, cracking and peeling are not generated at the time of forming such as press working, so that excellent workability can be obtd. Moreover, at the time of plating the surface of the Cu alloy finished with the Ni plating diffusing treatment with Au, Sn, solder or the like, by the presence of the Ni plating diffusing layer, the atomic diffusion of the plated layer such as Au into the Cu alloy can be prevented, the secular degradation of the Au plated layer or the like can be prevented and its contact resistance value can always be held to low one.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-1367

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 1 月 8 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 10/28		8116-4K		
C 2 2 C 9/06		6919-4K		
C 2 3 C 2/08		9270-4K		
C 2 5 D 5/50		6919-4K		
7/00	G	6919-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-152002

(22) 出願日 平成 3 年 (1991) 6 月 24 日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号

(72) 発明者 栗田 敏広

神奈川県相模原市宮下一丁目 1 番 57 号 三

菱電機株式会社相模製作所内

(72) 発明者 伊藤 久敏

神奈川県相模原市宮下一丁目 1 番 57 号 三

菱電機株式会社相模製作所内

(74) 代理人 弁理士 高田 守 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 電気・電子機器用銅合金材料

(57) 【要約】

【目的】 銅合金材料単体より良好な耐食性および耐熱信頼性を有し、かつ成形加工性良好で安価な電気・電子機器用銅合金材料を得る。

【構成】 この発明に係る電気・電子機器用銅合金材料は、銅合金の表面に、Niめっきを0.01～0.5 μ mの厚さで施した後、これを熱処理により母材中に拡散させたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅合金の表面に、Niめっきを0.01～0.5μmの厚さで施した後、これを熱処理により母材中に拡散させてなる電気・電子機器用銅合金材料。

【請求項2】 請求項1に記載の電気・電子機器用銅合金材料に、金、すず、すず合金（はんだ）のいずれかのめっきを施してなる電気・電子機器用銅合金材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、各種電気・電子機器部品の接点・端子材料に用いられる電気・電子機器用銅合金材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在、各種電気・電子機器部品の接点・端子材料には、素材の有する強度、ばね性のほか、接触部分における信頼性として、耐食性、耐熱性、はんだ付け性、低接触抵抗、成形加工性等が必要とされ、その用途、機能、使用環境等に見合った各種銅合金材料が用いられている。

【0003】 一方、近年の電気・電子機器部品の小型化と高密度実装に伴い、電導性と実装性に優れた銅合金材料が求められているが、この要請に銅合金材料単体では十分に応えられない分野では、各種のめっきを施した銅合金材料が用いられている。

【0004】 すなわち、接点の高信頼性に対する要求の強い産業用コネクタ等の分野では、接触抵抗の低位安定性に優れた、金めっきを施した銅合金材料が主流である。また、民生用コネクタ等の低コスト化に対する要求の強い分野では、高価な金めっきの代わりに安価な、すずあるいはすず合金（はんだ）を施した銅合金材料が一般的に用いられている。また、装飾性、耐食性、耐熱信頼性の向上を目的として、Niめっきを施した銅合金材料が実用に供されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の銅合金材料には、下記の問題点があるため、電気・電子機器の層の高信頼性化と低コスト化に対する要求を満たすことができなかった。

【0006】 (1) 銅合金材料単体では、一部洋白・キューブロニッケルといったNiを多量に含む銅合金を除き、黄銅をはじめ一般的に耐食性、耐熱信頼性に乏しく、接触不良の原因となる。

【0007】 (2) 耐食性や耐熱信頼性の向上を目的として施されるNiめっき層は、硬く展伸性に乏しいため、めっき後、プレス等の成形加工を施した場合、曲げ加工部に割れやめっき層の欠落などを生じやすい。成形加工後にめっきを施してもよいが、管理が煩雑となり、前めっきより割高となる。

【0008】 (3) すずおよびすず合金（はんだ）めっきを施した銅合金材料の場合、めっき中のすずと銅合金

母材中の銅により金属間化合物が形成される。この金属間化合物は、時間の経過とともに脆化する。また、この脆化は、材料に連続的または断続的に熱が加えられた場合、一層促進され、めっき層が母材から剥離する原因となる。また、黄銅等のZnを多量に含む合金系では、時間の経過とともに、Znがめっき層を通り表面に酸化物となって堆積されるので、はんだ付け性が著しく劣化する。

【0009】 (4) 金めっきを施した銅合金材料の場合、金は、時間の経過とともに、銅合金母材中の銅の表面へ拡散し、母材内部に取り込まれるので、接触抵抗が増し、接触不良の原因となる。一方、このような拡散現象を防止する目的で、下地めっきとしてNiが広く用いられているが、(2)項と同様の理由で、めっき後の成形加工性が悪くなる。

【0010】 この発明は、上記のような問題点を解消するためになされたもので、銅合金材料単体より良好な耐食性および耐熱性を有し、かつ成形加工性良好で安価な電気・電子機器用銅合金材料を得ることを目的とし、また、各種メッキの経時劣化を防止し、接触抵抗を低位に保持することができる電気・電子機器用銅合金材料を得ることを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】 (1) この発明に係る電気・電子機器用銅合金材料は、銅合金の表面に、Niめっきを0.01～0.5μmの厚さで施した後、これを熱処理により母材中に拡散させたものである（以下、第1の銅合金材料という）。Niめっきの厚さを上記範囲に限定したのは、0.01μm未満であると、薄すぎて、Niの有する効果が十分に得られなくなるためであり、0.5μmを超えると、コスト高につき実用性に欠けるためである。

【0012】 (2) また、この発明に係る電気・電子機器用銅合金材料は、Niを拡散させた上記銅合金材料に、金、すず、すず合金（はんだ）のいずれかのめっきを施したものである（以下、第2の銅合金材料という）。

【0013】

【作用】 (1) Niは、銅合金の耐食性と耐熱性を改善する金属として知られているが、この改善効果はめっきのように単独層を形成しなくても、銅合金中にある濃度以上含有されていれば得られる。第1の銅合金材料においては、銅合金の表面にNiが拡散されて合金化されているので、上記改善効果を期待することができる。また、Ni単独層では、成形加工性に乏しいが第1の銅合金材料では、Niが母材中に拡散され、合金化されているので、成形加工性は改善される。さらに、従来のNiめっき付銅合金と比較し、薄メッキで加工費が易く、成形加工後の煩雑なめっきを省略できるので、低コストで済む。

【0014】(2) Niは、銅合金母材中のCuあるいはZnとめっき成分の金、すずとの間の原子拡散を抑制する効果を有し、めっきの経時劣化を防止し、接触抵抗を低位に保持する効果を有する。この効果は、めっきのように単独層を形成しなくても銅合金中にある濃度以上のNiが含有されていれば得られる。第2の銅合金材料においては、銅合金の表面にNiが拡散されて合金化さ*

＊れているので、上記効果を期待することができる。

【0015】

【実施例】りん青銅および黄銅の代表的な銅合金を母材とし、表1の工程で表2に示す実施例1～16と比較例17～28の銅合金材料を作製した。

【0016】

【表1】

工程 区分	厚延脱脂	めっき(1)	熱処理	めっき(2)
実施例 1～4	0.2mm あり	Ni0.01μm Ni0.5μm	450℃×1Hr N ₂ +H ₂ 還元性雰囲気	なし
実施例 5～ 16	0.2mm あり	Ni0.01μm Ni0.5μm	450℃×1Hr N ₂ +H ₂ 還元性雰囲気	Au 0.2μm Sn 1.0μm 9/1はんだ 3.0μm
比較例 17,18	0.2mm あり	Ni0.01μm	450℃×1Hr N ₂ +H ₂ 還元性雰囲気	なし
比較例 19～ 26	0.2mm あり	なし	なし	Au 0.2μm Sn 1.0μm 9/1はんだ 3.0μm Ni 0.5μm
比較例 27,28	0.2mm あり	なし	なし	なし

上記工程により、作製した銅合金について、次の試験を行った。

(1) 耐熱密着性試験：〔試験条件〕 試験温度：100℃

耐熱時間：500、1000Hr

密着性試験：180°密着曲げ

耐熱密着性は、N=20実施し、剥離発生数により評価した。

【0017】(2) 成形加工性試験：〔試験条件〕 評価方法：90°V曲げ0.2°

成形加工性は、曲げ部外観のクラックあり、なしにて評価した。

【0018】(3) 接触抵抗試験：〔試験条件〕

試験温度：85℃

試験湿度：85%RH

試験時間：350Hr

測定荷重：50gf

接触抵抗は、N=5測定を行い、平均値で評価した。

【0019】(4) 耐食性（アンモニア応力腐食性）試験：〔試験条件〕

雰囲気：12.5%アンモニア試薬

最大曲げ応力：引張強さ×0.8

時間：20Hr

耐食性は、試験前後の引張強さの比で評価した。

【0020】表2は、以上の試験結果をまとめて示したものである。各試験結果は次のように評価することができる。

【0021】

【表2】

比 分	No	母 材	めっき(1) Niめっき (μm)	熱処理	めっき(2)		耐熱密着性 ($\tau/20^\circ\text{C}$)		成形加工性	接触抵抗 ($\text{m}\Omega$)	耐食性 ($\text{h}/\text{日}$)
					種 類	厚 さ (μm)	500hr	1000hr			
実 施 例	1	りん青銅	0.01	あ り	—	—	0	0	77.74L	3200	100
	2	"	0.5	"	—	—	0	0	"	2800	100
	3	黄銅	0.01	"	—	—	0	0	"	7000	52
	4	"	0.5	"	—	—	0	0	"	3300	83
	5	りん青銅	0.01	"	Au	0.2	0	0	"	32	100
	6	"	"	"	Sn	1.0	0	0	"	240	100
	7	"	"	"	9/1 塩化	3.0	0	0	"	3.7	100
	8	"	0.5	"	Au	0.2	0	0	"	1.3	100
	9	"	"	"	Sn	1.0	0	0	"	58	100
	10	"	"	"	9/1 塩化	3.0	0	0	"	3.2	100
	11	黄銅	0.01	"	Au	0.2	0	0	"	180	100
	12	"	"	"	Sn	1.0	0	0	"	420	100
	13	"	"	"	9/1 塩化	3.0	0	0	"	72	100
	14	"	0.5	"	Au	0.2	0	0	"	10.8	100
	15	"	"	"	Sn	1.0	0	0	"	240	100
	16	"	"	"	9/1 塩化	3.0	0	0	"	41	100
比 較 例	17	りん青銅	0.001	"	—	—	0	0	"	5800	91
	18	黄銅	"	"	—	—	0	0	"	m	9(絶熱)
	19	りん青銅	—	—	Au	0.2	0	0	"	5300	100
	20	"	—	—	Sn	1.0	0	5	"	1000	100
	21	"	—	—	9/1 塩化	3.0	18	20	"	6.7	100
	22	黄銅	—	—	Au	0.2	0	0	"	7200	100
	23	"	—	—	Sn	1.0	0	4	"	1700	100
	24	"	—	—	9/1 塩化	3.0	0	7	"	320	100
	25	りん青銅	—	—	Ni	0.5	0	0	77.74L	1500	100
	26	黄銅	—	—	Ni	0.5	0	0	"	1700	100
	27	りん青銅	—	—	—	—	0	0	77.74L	6200	98
	28	黄銅	—	—	—	—	0	0	"	m	9(絶熱)

(1) 耐熱密着性：実施例1～16の銅合金材料では、いずれも1000Hr耐熱後でも母材の表面層または母材とめっきの境界層における剥離は発生していない。これに対し、比較例20、21、23、24のすずおよびすず合金（はんだ）めっき材においては、1000Hrにおける剥離が顕著に認められる。これは、銅合金母材中のCuめっき中のSnによる金属間化合物の形成・成長に伴うめっき界面の脆化によるものである。実施例6、7、8、9、10の銅合金材料には、同じすずおよびすず合金（はんだ）めっき材であっても、剥離が発生していない。これはNiによる拡散抑制効果によるものと考えられる。

【0022】(2) 成形加工性：比較例25、26の銅合金材料に見られるように、従来のNiめっきを施したものは、成形加工性に乏しいのに対し、実施例1、2の銅合金材料では、Niを銅合金母材中に拡散させているため、クラックの発生はなく、成形加工性は良好である。なお、比較例27、28の銅合金単体では、クラック発生は認められないが、比較例25、26のNiめっき材にはクラックの発生が認められる。これはNiめっきの成形加工性の乏しさに起因するものと考えられる。

【0023】(3) 接触抵抗：母材とめっき(2)の条

件が同一である。例えば、実施例5、8と比較例19の銅合金材料を比較した場合、実施例の方が比較例よりも接触抵抗が低位となっている。また、実施例1、2、3、4の銅合金材料は、Niの銅合金材料への拡散処理がなされているので、比較例27、28の銅合金材料単体と比較した場合、接触抵抗が著しく改善され、Niめっきを施したものに近いことが分かる。これは、元來耐食性に富むNiが、めっきのような単一層でなく、母材中に拡散した場合においても、その効果を示していることに他ならない。なお、比較例17、18に見られるように、Niのめっき厚が薄すぎる場合には、効果は表れない。また、銅合金材料にめっきを施した場合には、NiはCu、Znの母材成分と金、すずのめっき成分との間の拡散現象を抑制し、接触抵抗を低位に保つことが分かる。

【0024】(4) 応力腐食性：(3)と同様、実施例1、2、3、4と比較例17、18、27、28との比較から分かるように、母材にNiの拡散処理を施した銅合金材料は、銅合金材料単体に比べ、耐食性が著しく改善されていることが分かる。

【0025】なお、上記実施例では、最終圧延後、Niめっきおよび拡散処理を施しているが、これらの処理は、銅合金の製造工程における最終圧延以前の工程で実

施しても同様の効果が得られる。

【0026】また、拡散処理を目的とした熱処理は、上記実施例の条件以外の条件、例えば、高温短時間、低温長時間の熱処理でも同様の拡散効果が得られ、熱処理雰囲気についても、例えば、ブタン不完全焼鈍ガス等の他の還元性雰囲気であってもよい。さらに、熱処理後、表面のNi拡散層を損なわない程度の酸洗、化研処理は、表面活性度を保持するために有用である。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1に記載の 10

発明によれば、銅合金の表面に、Niめっきを施した後、これを熱処理により母材中に拡散させてあるので、銅合金単体より著しく耐食性と耐熱性に富み、かつ良好な成形加工性を有する安価な電気・電子機器用銅合金材料を得ることができる。また、請求項2に記載の発明によれば、請求項1に記載の銅合金材料に、金、すず、すず合金（はんだ）のいずれかのめっきを施してあるので、めっきの経時劣化が防止され、したがって、接触抵抗の低位安定性に優れた電気・電子機器用銅合金材料を得ることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成3年10月25日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】（4）金めっきを施した銅合金材料の場

合、金は、時間の経過とともに、銅合金母材中の銅が表面へ拡散し、母材内部に取り込まれるので、接触抵抗が増し、接触不良の原因となる。一方、このような拡散現象を防止する目的で、下地めっきとしてNiが広く用いられているが、（2）項と同様の理由で、めっき後の成形加工性が悪くなる。

